

(19) FRENCH REPUBLIC

(11) 1 605363

MINISTRY OF INDUSTRIAL AND
SCIENTIFIC DEVELOPMENT

NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY

PATENT OF INVENTION

- (21) Verbal suit of deposit number.....625.940 - Paris.
(22) Date of application.....March 25, 1952, at 2:17 PM
Date of official publication.....January 20, 1975.
(46) Publication date of the descriptive summary in the journal of Official Bulletin
of Industrial Property.
.....February 28, 1975 (no. 9).
(51) International classification.....B 01 D 53/00; C 01 B.

(54) Activated carbon for the purification of the toxic atmospheres and
proceeded by the preparation of this activated carbon.

(72) Invention by: Roger Renaud and Remy Thomas.

(71) Depositor: FRENCH STATE, represented by The Ministry of National
Defense (Powders Central Direction/Address), resident of France.

Proxy: A. Charnail, 21, The Pérouse Street, 75016 Paris.

(30) Conventional priority:

(33) (32) (31)

Sale of the booklets by National Printing Works, 27, Convention Street (15°) –
Paris

The present invention concerns the activated carbons/coals and in particular the versatile coals usable notably in the individual masks and the filters of collective shelters.

The purpose of it is the realization of extremely active carbons with respect to the hydrocyanic acid.

In order to fight against the hydrocyanic acid one has already proposed to impregnate carbons used in the usual masks or the collective filters with copper salts such as copper sulfate or copper carbonate, with or without ammoniacal.

The inventors recognized that one obtained results best when one managed to fix the ion copper on the carbon completely in the copper oxide state.

The present invention consists, consequently, in carbons impregnated by copper oxide.

It also consists of a special method of preparation of these carbons in which the said carbon are first of all impregnated by cold by ammoniacal copper nitrate, then subjected to a thermal/heat treatment to transform the totality of the nitrate into active cupric oxide, this treatment comprising of a drying preference to 100° follow-up by a heating reaching a temperature of approximately 180° to achieve the decomposition of the nitrate.

It should be noted that if one limited oneself to make active only the copper nitrate, in aqueous solution, as well as the sulfate or carbonate, the results would not be fully satisfactory.

The optimum results can be assured only if the copper nitrate intervenes, in accordance with the invention, in the form of ammoniacal aqueous solution, this one being achieved for example by dissolving the nitrate in water, by precipitating oxide by ammonia, and in the redissolving in an calculated excess of this last reagent.

At the time of the consecutive thermal treatment to the impregnation, whose methods are further indicated, it extemporaneously forms ammonium nitrate.

While dissociating/splitting up under the action of the temperature, this last creates an oxidizing phase that makes pass copper in a cupric oxide state in spite of the presence of the very reducing support-carbon. However, only, the ammoniacal copper nitrate makes it possible to reach this result, in opposition to the sulfate or to the carbonate of copper previously recommended, that these last reagents are employed or not in ammoniacal medium.

Here, on a purely nonrestrictive basis, an application example of the process making/being the subject of the present invention:

1st) one impregnates by cold the carbon with an ammoniacal aqueous copper nitrate solution, by pulverization, carbon being maintained in a state of turbulence.

For example, 92 G of technical crystallized copper nitrate in 6 H₂O, are dissolved in 60 cubic centimeters while heating to 70-80° with agitation. One cools, then one slowly adds while agitating an ammoniacal aqueous solution to 22° Baume; one needs approximately 700 cubic centimeters to obtain the total redissolution of the precipitated copper oxide. This quantity is sufficient to impregnate 1 kg of carbon having to contain 2% of copper.

2nd) one then subjects carbon to a thermal treatment to transform the totality of the nitrate into active cupric oxide.

This treatment takes place two times:

a) one heats to 100° in order to eliminate the water and the major part of the ammonia,

b) then one raises the temperature progressively to 180° to achieve the decomposition of the nitrate, by taking care that carbon does not ignite in contact with the air. With industrial scale, one can operate out of trommel by direct contact of carbon with combustion gases, while regulating with the request the proportion of air.

One will be able to bring, of course, of numerous modifications to the process described without leaving the domain/field of the invention. In particular the mode of impregnation used being without restriction compatible with other treatments as impregnations to the silver nitrate, to the sulfocyanide of ammonium or to the pyridine, that has the tendency to improve the efficiency of carbon with respect to other products than the hydrocyanic acid, one will be able to easily achieve very active carbons, not only with respect to the hydrocyanic acid, but with respect to other toxic products.

SUMMARY

1st) Activated carbon for the purification of the toxic atmospheres, usable in particular with respect to the hydrocyanic acid, characterized by the fact that it is impregnated of cupric oxide;

2nd) Process of preparation of this activated carbon consisting in cold impregnating this carbon with an ammoniacal aqueous copper sulphate solution and subjecting after predrying the impregnated product to a temperature about 180° to transform, entirely, the copper salt out of cupric oxide particularly reactive to the hydrocyanic acid;

3rd) Process of preparation of the ammoniacal solution serving to cold impregnation of carbon, consisting in dissolving the copper nitrate in water, precipitating oxide by ammonia and redissolving it in a calculated excess of this last reagent.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL
ET SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



(11) 1 605 363

BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt 625.940 - Paris.
(22) Date de dépôt 25 mars 1952, à 14 h 17 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 20 janvier 1975.
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle, 28 février 1975 (n. 9).
(51) Classification internationale B 01 D 53/00; C 01 B.
(54) Charbon active pour l'épuration des atmosphères toxiques et procédé pour la préparation de ce
charbon activé.

(72) Invention de : Roger Renaud et Remy Thomas.

(71) Déposant : ETAT FRANÇAIS, représenté par le Ministère de la Défense Nationale (Direction
Centrale des Foudres), résidant en France.

Mandataire : A. Charneil, 21, rue La Pérouse, 75018 Paris.

(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31)

La présente invention concerne les charbons activés et en particulier les charbons polyvalents utilisables notamment dans les masques individuels et les filtres d'abris collectifs.

Elle a pour but la réalisation de charbons extrêmement actifs
5 vis-à-vis de l'acide cyanhydrique.

Pour lutter contre l'acide cyanhydrique on a déjà proposé d'imprégner les charbons utilisés dans les masques habituels ou les filtres collectifs par exemple avec des sels de cuivre tels que le sulfate de cuivre ou le carbonate de cuivre, avec ou sans ammoniac

10 Les inventeurs ont reconnu que l'on obtenait des résultats bien meilleurs lorsque on arrivait à fixer l'ion cuivre sur le charbon totalement à l'état d'oxyde cuivrique.

La présente invention consiste, en conséquence, dans des charbons imprégnés d'oxyde cuivrique.

15 Elle consiste également en un procédé spécial de préparation de ces charbons dans lequel les dits charbons sont tout d'abord imprégnés à froid par du nitrate de cuivre ammoniacal, puis soumis à un traitement thermique pour transformer la totalité du nitrate en oxyde cuivrique actif, ce traitement comportant de préférence un séchage à 100° suivi d'un
20 chauffage atteignant une température d'environ 180° pour réaliser la décomposition du nitrate.

Il convient de noter que si l'on se bornait à faire agir le nitrate de cuivre seul, en solution aqueuse, de même que le sulfate ou le carbonate, les résultats ne seraient pas pleinement satisfaisants.

25 Les résultats optima ne peuvent être assurés que si le nitrate de cuivre intervient, conformément à l'invention, sous forme de solution aqueuse ammoniacale, celle-ci étant réalisée par exemple en dissolvant le nitrate dans de l'eau, en précipitant l'oxyde par de l'ammoniaque, et en le redissolvant dans un excès calculé de ce dernier réactif.

Lors du traitement thermique consécutif à l'imprégnation, dont les modalités sont indiquées plus loin, il se forme extemporanément du nitrate d'ammonium.

En se dissociant sous l'action de la température, ce dernier crée
5 une phase oxydante qui fait passer le cuivre à l'état d'oxyde cuivrique en dépit de la présence du support-charbon très réducteur. Or, seul, le nitrate de cuivre ammoniacal permet d'atteindre ce résultat, à l'encontre du sulfate ou du carbonate de cuivre préconisés précédemment, que ces derniers réactifs soient employés ou non en milieu ammoniacal.

10 Voici, à titre non limitatif, un exemple d'application du procédé faisant l'objet de la présente invention :

1°) on imprègne à froid le charbon avec une solution aqueuse ammoniacale de nitrate de cuivre, par pulvérisation, le charbon étant maintenu en état de turbulence.

15 Par exemple, 92 g de nitrate de cuivre technique cristallisé à $6 \text{ H}_2\text{O}$, sont dissous dans 60 centimètres cubes en chauffant à $70-80^\circ$ avec agitation. On refroidit, puis on ajoute lentement en agitant une solution aqueuse ammoniacale à 22° Baumé ; il faut environ 700 centimètres cubes de cette solution pour obtenir la redissolution totale de l'oxyde de cuivre pré-
20 cipité. Cette quantité suffit pour imprégner 1 kg de charbon devant renfermer 2 % de cuivre.

2°) on soumet ensuite le charbon à un traitement thermique pour transformer la totalité du nitrate en oxyde cuivrique actif.

Ce traitement s'opère en deux temps :

25 a) on chauffe à 100° pour éliminer l'eau et la majeure partie de l'ammoniaque,

b) puis on élève progressivement la température jusqu'à 180° pour réaliser la décomposition du nitrate, en veillant à ce que le charbon ne s'enflamme pas au contact de l'air. A l'échelle industrielle, on peut opérer en
30 trommel par contact direct du charbon avec des gaz de combustion, en réglant à la demande la proportion d'air.

On pourra apporter, bien entendu, de nombreuses modifications au procédé décrit sans sortir du domaine de l'invention. En particulier le mode d'imprégnation utilisé étant sans restriction compatible avec d'autres traitements tels que les imprégnations au nitrate d'argent, au 5 sulfo-cyanure d'ammonium ou à la pyridine, qui tendent à améliorer l'efficacité du charbon vis-à-vis d'autres produits que l'acide cyanhydrique, on pourra réaliser facilement des charbons très actifs, non seulement vis-à-vis de l'acide cyanhydrique, mais vis-à-vis d'autres produits toxiques.

R-E-S-U-M-E

- 1°) Charbon actif pour l'épuration des atmosphères toxiques, utilisable 10 en particulier vis-à-vis de l'acide cyanhydrique, caractérisé par le fait qu'il est imprégné d'oxyde cuivrique ;
- 2°) Procédé de préparation de ce charbon actif consistant à imprégner à froid ce charbon avec une solution aqueuse ammoniacale de sulfate de cuivre et à soumettre après préséchage le produit imprégné à une tempé- 15 rature de l'ordre de 180° pour transformer, en totalité, le sel de cuivre en oxyde cuivrique particulièrement réactif à l'acide cyanhydrique ;
- 3°) Procédé de préparation de la solution ammoniacale servant à l'impré- gnation à froid du charbon, consistant à dissoudre le nitrate de cui- vre dans de l'eau, à précipiter l'oxyde par de l'ammoniaque et à le 20 redissoudre dans un excès calculé de ce dernier réactif.

